

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520061152006

UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

ZrO₂-SiO₂负载钴催化剂上的费托合成反应

Fischer-Tropsch Synthesis over ZrO₂-SiO₂ Supported Cobalt Catalysts

张 树 利

指导教师姓名: 王 野 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 9 月

论文答辩时间: 2009 年 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 9 月

厦门大学博硕士论文摘要库

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

Fischer-Tropsch Synthesis over $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Supported Cobalt Catalysts

By Shuli Zhang

Supervisor: Prof. Ye Wang

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

September, 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	I
---------	---

Abstract.....	II
---------------	----

第一章 绪 论

1.1 引 言	1
1.2 FT 合成的概况	2
1.2.1 FT 合成简介及特点	2
1.2.1.1 FT 合成简介	2
1.2.1.2 FT 合成的特点	4
1.2.2 FT 合成反应机理	4
1.2.3 FT 合成产物分布	5
1.3 FT 合成催化剂的研究进展	6
1.3.1 活性金属	6
1.3.2 FT 合成钴催化剂研究进展	8
1.3.2.1 钴催化剂的制备方法的影响	8
1.3.2.2 钴前驱体的影响	10
1.3.2.3 载体效应	11
1.3.2.3.1 载体表面性质对反应性能的影响	12
1.3.2.3.2 载体的平均孔径对反应性能的影响	13
1.3.2.4 助剂效应	15
1.3.2.4.1 碱金属助剂	15
1.3.2.4.2 贵金属助剂	16
1.3.2.4.3 氧化物助剂	17
1.4 气凝胶在催化领域中的应用	18
1.5 论文选题的背景及目的	19
1.6 论文的构成与概要	20

参考文献	21
------------	----

第二章 实验部分

2.1 原料与试剂	26
2.2 催化剂的制备	27
2.2.1 载体的制备	27
2.2.1.1 二氧化硅的制备	27
2.2.1.2 氧化锆的制备	28
2.2.1.3 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化物的制备	29
2.2.1.3.1 物理混合法	29
2.2.1.3.2 溶胶-凝胶法	30
2.2.2 催化剂的制备	31
2.3 催化剂的表征	32
2.3.1 X 射线粉末衍射(XRD)	32
2.3.2 低温 N_2 物理吸附	32
2.3.3 高分辨透射电镜(TEM)	33
2.3.4 H_2 程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)	33
2.3.5 CO 化学吸附	33
2.4 催化剂反应性能评价	34
2.4.1 反应性能测试装置及操作流程	34
2.4.2 反应中转化率和选择性的计算方法	37
参考文献	39

第三章 $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂上的费托合成反应

3.1 引言	40
3.2 结果与讨论	40
3.2.1 Co/SiO_2 催化剂上Co含量对催化性能的影响	40
3.2.2 金属氧化物- SiO_2 复合氧化物负载Co催化剂的FT合成反应	

性能.....	41
3.2.3 ZrO ₂ -SiO ₂ 的制备方法对Co/ ZrO ₂ -SiO ₂ 催化性能的影响	42
3.2.4 ZrO ₂ /SiO ₂ 比对Co/ ZrO ₂ -SiO ₂ 催化性能的影响	43
3.2.5 Co/ Zr ₅ -Si ₅ 催化剂中Co含量对催化性能的影响	45
3.2.6 反应温度与压力对催化性能的影响.....	46
3.3 本章小结	47
参考文献	48

第四章 催化剂的表征及构效关联

4.1 引 言	49
4.2 结果与讨论	49
4.2.1 N ₂ 物理吸附	49
4.2.1.1 ZrO ₂ -SiO ₂ 的复合氧化物载体负载Co催化剂上的N ₂ 物理 吸附.....	49
4.2.1.2 以不同方法制备的ZrO ₂ -SiO ₂ 为载体的催化剂上的N ₂ 物 理吸附.....	52
4.2.1.3 不同Co含量的Co/Zr ₅ -Si ₅ (S _{PM})催化剂上的N ₂ 物理 吸附.....	53
4.2.2 催化剂中结构.....	54
4.2.2.1 XRD 结果	54
4.2.2.1.1 以物理混合法制备的 MO _x -SiO ₂ 为载体负载 Co 催 化剂上的 XRD	54
4.2.2.1.2 以不同方法制备的ZrO ₂ -SiO ₂ 为载体的催化剂 上的 XRD	55
4.2.2.1.3 物理混合法制备的ZrO ₂ -SiO ₂ 的复合氧化物载体负载 Co 催化剂上的 XRD	56
4.2.2.1.4 不同Co含量的Co/Zr ₅ -Si ₅ (S _{PM})催化剂上的XRD	58
4.2.2.2 TEM 结果	59
4.2.2.3 CO 化学吸附结果	63

4.2.2.4 H ₂ -TPR结果.....	63
4.3 本章小结	65
参考文献	67
 第五章 结 论	68
硕士在读期间发表论文目录	70
致 谢.....	71

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
----------------------------------	----------

Abstract in English	II
----------------------------------	-----------

Chapter 1 General Introduction

1.1 Introduction.....	1
------------------------------	----------

1.2 FT synthesis.....	2
------------------------------	----------

1.2.1 Brife introduction and trait of FT synthesis.....	2
---	---

1.2.1.1 Brife introduction of FT synthesis.....	2
---	---

1.2.1.2 Trait of FT synthesis.....	4
------------------------------------	---

1.2.2 Mechanism of FT synthesis	4
---------------------------------------	---

1.2.3 Products of distributions of FT synthesis.....	5
--	---

1.3 The progress of catalysts for FT synthesis.....	6
--	----------

1.3.1 Active metal.....	6
-------------------------	---

1.3.2 The progress of Co catalysts for F-T synthesis.....	8
---	---

1.3.2.1 Effect of Co catalysts preparing methods.....	8
---	---

1.3.2.2 Effect of the resource of Cobalt.....	10
---	----

1.3.2.3 Effect of supports.....	11
---------------------------------	----

1.3.2.3.1 Effect of the surface of supports	12
---	----

1.3.2.3.2 Effect of the average pore diameter of supports.....	13
--	----

1.3.2.4 Effect of promoted catalysts.....	15
---	----

1.3.2.4.1 Alkali promoted catalysts.....	15
--	----

1.3.2.4.2 Noble metal promoted catalysts.....	16
---	----

1.3.2.4.3 oxide promoted catalysts.....	17
---	----

1.4 Applications of aerogel catalyst.....	18
1.5 Objectives of this Thesis.....	19
1.6 Outline of this Thesis.....	20
References.....	21

Chapter 2 Experimental

2.1 Materials and Reagents.....	26
2.2 Preparation of Catalysts.....	27
2.2.1 Synthesis of supports.....	27
2.2.1.1 Synthesis of SiO ₂	27
2.2.1.2 Synthesis of ZrO ₂	28
2.2.1.3 Synthesis of SiO ₂ -ZrO ₂	29
2.2.1.3.1 Physical Mixing.....	29
2.2.1.3.2 Sol-Gel.....	30
2.2.2 Synthesis of Catalysts.....	31
2.3 Characterizations of Catalysts.....	32
2.3.1 XRD Characterizations.....	32
2.3.2 N ₂ Physical Adsorption.....	32
2.3.3 TEM.....	33
2.3.4 H ₂ -TPR.....	33
2.3.5 CO Chemical Adsorption.....	33
2.4 Evaluation of Catalytic Properties.....	34
2.4.1 The scheme of on-line analysis for F-T synthesis.....	34
2.4.2 The formula of conversion and selectivity.....	37
References.....	39

Chapter 3 FT Synthesis over Co/ZrO₂-SiO₂ catalysts

3.1 Introduction.....	40
3.2 Results and Discussion.....	40
3.2.1 Catalytic performance of Co/SiO ₂ catalysts with Co content.....	40
3.2.2 Catalytic performance of 5 wt% Co catalysts supported composite oxides of SiO ₂ with several metal oxides.....	41
3.2.3. Catalytic performance of the 5 wt% Co/Zr ₅ -Si ₅ catalysts with composite oxide supports prepared by different methods.....	42
3.2.4. Catalytic performance of the 5 wt% Co/Zr ₅ -Si ₅ catalysts with different ZrO ₂ /SiO ₂	43
3.2.5. Catalytic performance of the Co/Zr ₅ -Si ₅ catalysts with different Co content.....	45
3.2.6. Effects of temprature and pressure on catalytic performances of the 5 wt%Co/Zr ₅ -Si ₅ catalysts.....	46
3.3 Conclusions.....	47
References.....	48

Chapter 4 Charaterizations and Structure-Reactivity Relationships

4.1 Introduction.....	49
4.2 Results and Discussion.....	49
4.2.1 N ₂ Physical Adsorption	49
4.2.1.1 N ₂ Physical Adsorption of Co/Zr _x -Si _y catalysts.....	49
4.2.1.2 N ₂ Physical Adsorption of Co/Zr ₅ -Si ₅ catalysts by different preparing methods.	52
4.2.1.3 N ₂ Physical Adsorption of different content of Co/Zr ₅ -Si ₅ (S _{PM}) catalysts.....	53
4.2.2 Catalysts Structure.....	54
4.2.2.1 XRD.....	54

4.2.2.1.1 XRD of Co/Mr _x -Si _y	54
4.2.2.1.2 XRD of Co/Mr _x -Si _y	55
4.2.2.1.3 XRD of Co/Mr _x -Si _y prepared by different methods.....	56
4.2.2.1.4 XRD of different cobalt content.....	58
4.2.2.2 TEM.....	59
4.2.3 CO Chemical Adsorption.....	63
4.2.4 H ₂ -TPR.....	63
4.3 Conclusions.....	65
References.....	67
 Chapter 5 General Conclusions.....	 68
List of Publication.....	70
Acknowledgements.....	71

摘 要

以煤、天然气和生物质为原料经合成气通过费托(FT)合成制备洁净液体燃料以缓解能源问题已引起广泛关注。设计和合成具有高活性和高选择性的FT合成催化剂对于煤、天然气和生物质等非油基资源的高效利用具有重大的现实意义。本论文针对负载型多相钴催化剂的FT合成反应开展研究。论文着重研究了 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化物为载体的负载钴催化剂体系,考察了 ZrO_2 的促进作用,并对催化剂进行结构表征,试图建立起构效关联。

研究发现,与单纯的 SiO_2 和 ZrO_2 相比, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化物负载的钴催化剂具有较低的甲烷选择性和较高的 C_5 以上碳氢化合物(C_5^+)选择性。改变多种影响因素(钴含量、复合氧化物的复合方式以及 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 质量比等)对催化剂组成进行优化,发现 5 wt% Co/ $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ($\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2 = 1$)催化剂表现出最佳的 C_5^+ 选择性。考察了反应温度和压力对催化性能的影响,在反应温度 523 K、压力 2.0 MPa、反应气流速为 20 ml/min、CO与 H_2 比为 1/1 的条件下,反应 12 h后,CO转化率为 45.9%, CH_4 选择性为 4.2%, C_5^+ 选择性为 91.6%。

N_2 物理吸附、XRD、TEM、CO化学吸附和 H_2 -TPR等表征结果表明, ZrO_2 的加入能促进活性组分钴物种的分散,催化剂上形成了较小的氧化钴粒子,并有利于提高催化剂的可还原性能。通过关联结构和催化性能,本论文认为,钴物种的分散度、合适的粒径与可还原能力是影响钴催化剂费托合成反应性能的关键因素。

关键词: 负载型钴催化剂; $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化物载体; Fischer-Tropsch合成

Abstract

The synthesis of liquid fuels based on Fischer-Tropsch (FT) synthesis from coal-, natural gas- or biomass-derived syngas have received much attention from the viewpoint of decreasing the dependency on petroleum. The design and synthesis of FT synthesis catalysts with high activity and high selectivity are of significant in the efficient utilization of non-petroleum resources such as coal, natural gas and biomass. This dissertation contributes to the studies on the FT synthesis catalyzed by supported cobalt heterogeneous catalysts. The cobalt catalysts loaded on ZrO₂-SiO₂ composite oxide support have mainly been studied, and the enhancing effect of ZrO₂ has been investigated. The structures of catalyst have been characterized to gain insights into structure-performance relationships.

We found that as compared to single ZrO₂ and SiO₂, ZrO₂-SiO₂ composite-supported Co catalysts exhibited higher C₅⁺ selectivities and lower CH₄ selectivities. The optimization of catalyst composition by changing the cobalt loading, method for preparation of composite oxides and the weight ratio of ZrO₂ to SiO₂, reveals that the 5 wt% Co/ZrO₂-SiO₂ (ZrO₂/SiO₂ = 1) shows the best performance for C₅⁺ formation. Under 523 K, 2.0 MPa, gas flow 20 ml/min, and CO/H₂ = 2/1, the 5 wt% Co/ZrO₂-SiO₂ (ZrO₂/SiO₂ = 1) provided 45.9% CO conversion and 91.6% C₅⁺ selectivity, and methane selectivity was 4.2%.

Characterizations using N₂-physical adsorption, XRD, TEM, CO-chemical absorption and H₂-TPR suggested that ZrO₂ enhance the reducibility of the cobalt species and increased the dispersion of cobalt. We propose that the dispersion, appropriate particle size and reducibility of cobalt species are key factors in FT synthesis.

Keywords: cobalt-based catalysts; ZrO₂-SiO₂ composite oxide support; Fischer-Tropsch synthesis.

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库